

17 DEC 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

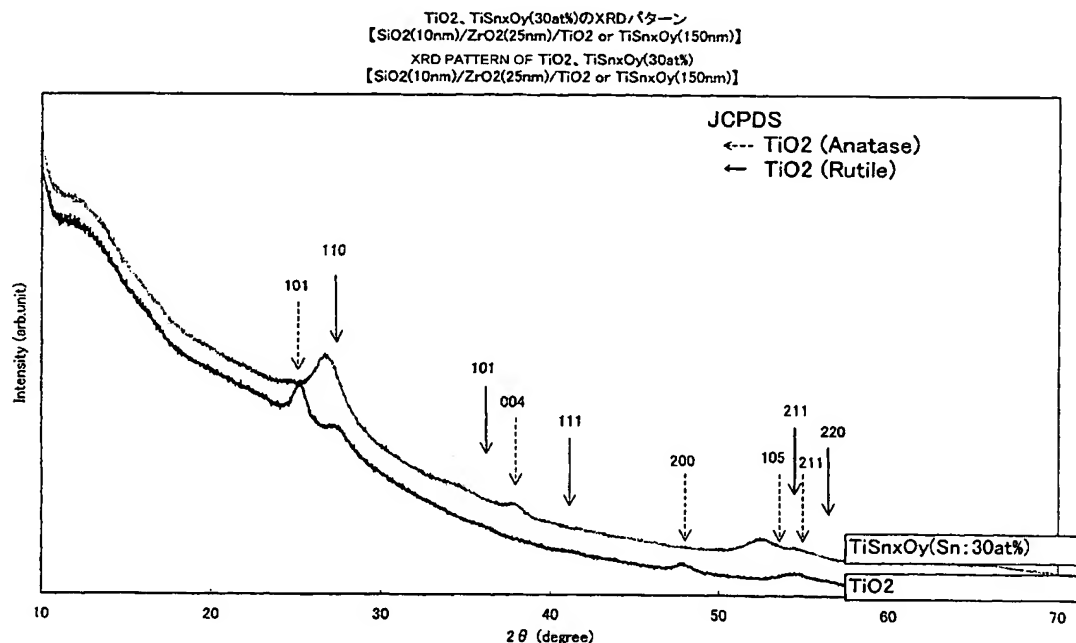
(10) 国際公開番号
WO 03/106732 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/34, 14/08, C03C 17/245 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07688 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安崎 利明 (AN-ZAKI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 稲岡 大介 (INAOKA, Daisuke) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 木島 義文 (KIJIMA, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 17 日 (17.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-175618 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 5 丁目 7 番地 秀和紀尾井町 T B R ビル 9 2 2 号 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 Osaka (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: ARTICLE COATED WITH TITANIUM COMPOUND FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE ARTICLE AND SPUTTERING TARGET FOR USE IN THE FILM COATING

(54) 発明の名称: チタン化合物膜が被覆された物品、その物品の製造方法及びその膜を被覆するために用いるスパッタリングターゲット



(57) Abstract: A process comprising forming a titanium compound film on a substrate according to the sputtering technique with the use of, in place of the conventional metallic titanium target, a titanium target comprising a metal (such as tin or zinc) whose sputtering ratio in argon atmosphere is at least twice that of titanium; an article coated with

[続葉有]



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

a titanium compound film; and a sputtering target for use in the film coating. The content of tin or zinc in the titanium target comprising tin or zinc is preferably in the range of 1 to 45 atomic %, and may further be loaded with a third metal. These enable solving the drawbacks, such as low film forming rate and inability to apply high output power because of possibility of arcing, as encountered at the formation of a titanium compound film on the surface of a substrate, such as plate glass, according to the reactive sputtering technique.

(57) 要約: 従来の金属チタニウムターゲットに替えて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタニウムのその 2 倍以上である金属 (代表的には錫、亜鉛) を含有するチタニウムターゲットを使用し、スパッタリング法によって基体上にチタン化合物膜を形成する製造方法及びチタン化合物膜が被覆された物品及びその膜を被覆するために用いるスパッタリングターゲットを提供する。錫または亜鉛を含有するチタニウムターゲット中の錫または亜鉛は 1 ~ 45 原子% が好ましく、更に、第三金属を添加しても良い。これにより板状ガラスなどの基体表面に、反応性スパッタリング法でチタン化合物膜を成膜する際の、小さな成膜レートや、アーキングが発生するために高出力を投入できないという難点を解決できる。

明細書

チタン化合物膜が被覆された物品、その物品の製造方法及びその膜を被覆するために用いるスパッタリングターゲット

5

技術分野

本発明は、建築用の窓ガラス、ディスプレイ用ガラス板、DNA分析用のガラス基板、太陽電池、情報携帯機器、衛生、医療、電子機器、光学部品、生体・医療用の検査チップ、医療用内視鏡・手術用光ファイバー、水素・酸素発生装置用材料などのあらゆる部材に対する光触媒活性を有するチタン化合物膜材料、粉末光触媒材料、または、建築用、自動車用、通信用などの光学膜材料の形成に関する。

10

背景技術

従来、チタン化合物膜を作製する場合、金属チタニターゲットを出発原料とし、酸素もしくは窒素雰囲気下でスパッタリングを行うことにより、チタン酸化物膜、チタン窒化物膜あるいはチタン酸窒化物膜を形成していた。

15

従来の方法で金属チタニターゲットからチタン化合物膜を形成する場合、チタンのスパッタリング率が小さくチタンがスパッタリングされ難いので、成膜レートが小さく、また、ターゲット表面が反応ガスと反応して絶縁皮膜が形成され、表面が帯電してアーキングが発生するために高出力を投入できないという難点があった。

20

成膜レートを向上させる方法として、不活性ガスにオゾンを添加する方法が特開2001-73116号公報に開示されており、また放電電圧で酸素量を制御する方法が特開2002-275628号公報及び特開2002-322561号公報に提案されている。しかし、特開2001-73116号公報、特開2002-275628号公報及び特開2002-322561号公報に提案されている方法を用いても成膜レートが飛躍的に向上するものではなかった。

25

発明の開示

上記課題を解決するため本発明は、従来の金属チタターゲットに替えて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその2倍以上である金属(以後、スパッタリング率の大きい金属と呼ぶ)を含有するチタターゲットを使用し、スパッタリング法によって基体上にチタン化合物膜を形成した。ターゲットとして、前記スパッタリング率の大きい金属を含有するチタターゲットを用いることにより、従来の金属チタターゲットを用いるよりも大きな成膜レートが確保できる。

スパッタリング率とは、入射イオン1個あたりスパッタされる原子の数の割合のことであり(例えば、早川茂、和佐清孝著、「薄膜化技術」、初版、68～85頁、共立出版、1982年)、この値が大きい材料はスパッタリングによる成膜速度が大きい。同じ入射イオンに対しては、ターゲット材料によってスパッタリング率は異なり、材料の表面結合エネルギーが小さい程、大きい傾向を示す。つまり、材料によってスパッタリング率は異なり、一般にスパッタリングされ易い材料はスパッタリング率が高い。よってスパッタリング率は、材料のスパッタリングされ易さの指標となり得る。

ただし、スパッタリング率を前記指標として使用するためには、同一装置、同一条件で測定したスパッタリング率を使用する必要がある。同一装置、同一条件で測定した測定値については、スパッタリングされ易さの指標として意味のある値となるが、種々の異なった装置や条件で測定した各スパッタリング率を比較することには、あまり意味がない。つまり、測定方法や測定条件によって、スパッタリング率は異なり、同じ材料のスパッタリング率であっても大きく異なることもあるので、種々の異なる実験によって求められた各材料のスパッタリング率の値をスパッタリングされ易さの指標として使用することは避けるべきである。

本発明におけるスパッタリング率の大きい金属とチタンのスパッタリング率の比は、アルゴン雰囲気中において同一条件で測定した前記金属とチタンのスパッタリング率測定値の比を指し、同一条件下において、前記スパッタリング率の大きい金属とチタンのスパッタリングされ易さの比を示す因子として用いる。スパッタリング率はアルゴンイオンの持つエネルギーによって変化するが、本発明では、実際のスパッタリング成膜に用いられるエネルギー範囲のアルゴンに対する

スパッタリング率を用いる。例えば、200～700 eVの範囲のエネルギーを持つアルゴンに対するスパッタリング率が好ましく用いられる。スパッタリング率測定の際には、その他のスパッタリング条件も、実際の成膜条件と同じにしておくのが好ましい。

- 5 前記スパッタリング率の測定方法は特に限定されないが、例えば Wehner を中心とするグループによって測定された方法（例えば、N.Laegreid and G.K.Wehner, J. Appl. Phys., 32, 365(1961)、や D.Rosenberg and G.W.Wehner, J. Appl. Phys., 33, 1842(1962).）と同じ方法が使用できる。

- 10 本発明では、前記スパッタリング率の代わりに、アルゴン雰囲気中の成膜レートを用いても良い。スパッタリング率が大きいと成膜レートも大きい傾向にあり、パラメータとして成膜レートを用いても本発明を表現することができる。各金属の成膜レートも前記スパッタリング率と同様に、実際の成膜の条件と同じ条件で測定した値を用いる。

- 15 本発明では、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその2倍以上である金属（スパッタリング率の大きい金属）を含有するチタンターゲットを使用する。前記金属は、スパッタリングの際に、チタンよりも先にスパッタリングされ、その結果、まずターゲット表面の組織が疎となり、チタンの露出表面積が増えるので、引き続き起こるチタンのスパッタリングが促進され、全体として見たチタンターゲットの成膜レートが大きくなる。ただし、実際の製造工程において顕著な効果が認められるのは、チタンに含有される金属の割合が1～45原子%（金属換算）である。
- 20

- 前記金属含有量が1原子%より少ないと、前記金属による成膜レート増加作用があまり認められないので好ましくなく、前記金属含有量が45原子%より多いと、例えば光触媒の用途では、酸化チタンの結晶構造の乱れや再結合中心の発生が引き起こされることにより、光触媒活性が低下するので、好ましくない。
- 25

更に望ましい前記金属含有量は1～20原子%である。20原子%より金属含有率が多くなると、耐久性が低下する傾向にあり好ましくない。例えば亜鉛が20原子%以上ある場合、光照射下で水と反応して、酸化亜鉛自体が分解され、膜の耐久性が低くなる。

スパッタリングターゲットの組成についても上記の理由から、同等の範囲とする。

ターゲットに含まれるスパッタリング率の大きい金属は、スパッタ過程において、形成されるチタン化合物膜中に含有されるが、少量であれば、目的とする機能に対して大きな阻害要因にはならないので、基体上にはスパッタリング率の大きい金属を少量含んだチタン化合物膜を形成することができる。また、形成されるチタン化合物膜が発揮する特性に対しスパッタリング率の大きい金属があまり影響を及ぼさない場合（例えば、光学的機能）には、前記金属が多少含まれていても、所望の特性を利用することができる。

10 チタン化合物膜中に含まれるスパッタリング率の大きい金属をチタン化合物から分離するため、成膜中及び／または成膜後に、熱処理することも場合によっては有効である。このような熱処理（例えば、真空中、温度300℃、1時間）によって、酸化チタンなどのチタン化合物の組成相と前記金属酸化物などの前記金属化合物の相を、若干であるが分離することができる場合がある。

15 なお、膜中のスパッタリング率の大きい金属を有効に作用させる用途（例えば、膜中金属をアクセプタ、即ちホール放出源として利用し、光触媒活性を高める用途）では、前記分離を積極的に行う必要がないし、前記分離の程度を調整することで、スパッタリング率の大きい金属の量を任意に調節することも可能である。

20 前記金属含有チタンターゲットは、チタンと前記金属の固溶体、チタンと前記金属の混合物、チタンと前記金属の化合物、及びこれらを組み合わせたものなどが用いられる。本発明に使用するターゲットは、公知の方法で製造されたもので良く、特に製造方法に限定されるものではないが、チタンと前記金属の原料粉末を非酸化雰囲気中で焼結する方法（粉体焼結法や焼結熔融法）、原料をプラズマ中やアーク中で原子化し基板上に堆積させる方法（溶射法）などが例示される。

25 本発明のスパッタリング率の大きい金属を含有するチタンターゲットを用いて、酸素、窒素、水素、水等の反応性ガス雰囲気中でスパッタリングを行うことで、チタン酸化物、チタン窒化物、チタン酸窒化物等のチタン化合物膜を、高い成膜レートで得ることができる。成膜レートは従来のチタン金属ターゲットを用いる場合の2～15倍にも及び、従来法よりも格段に生産性が向上する。

また、本発明の金属含有チタンターゲット中に、ニオブやタンタルを5～50原子%含有させることで、チタン化合物膜の柱状構造や結晶成長を抑制することができる。このような、膜中にニオブやタンタルが添加され、柱状構造や結晶成長が抑制されたチタン化合物膜は、光の散乱が抑えられ通信用光学膜として優れた性能を発揮する。

また、本発明の金属含有チタンターゲット中に、鉄、モリブデンの少なくとも一方の金属を0.01～10原子%含有させることで、高い光触媒活性を持つチタン化合物膜を高成膜レートで得ることができる。

光触媒材料としてチタン化合物膜を用いる際には、基体とチタン化合物膜の間に、さらに結晶性の金属酸化物層を設けることで、チタン化合物膜の光触媒活性をさらに向上させることができる。金属酸化物層としては、酸化ジルコニウム層や酸化亜鉛層、あるいは酸化マグネシウム層、あるいは酸化錫層、あるいは酸化鉄層が好ましく用いられる。チタン化合物膜の下地として、これら結晶性の金属酸化物層を用いると、金属含有チタンターゲットを用いて反応性スパッタリング法によりその上に成膜するチタン化合物膜の結晶性が向上し、光触媒活性がさらに高くなる。

チタン化合物膜を形成する基体は、スパッタリング成膜の際に損傷を受けないものなら何でも良く、板状ガラス、板状樹脂、ガラスブロック、板状セラミックス、布状ガラス繊維等が挙げられるが、特に、耐久性や機能性の維持の観点からソーダライム系シリカガラス、金属酸化物層を形成したソーダライム系シリカガラス、シリカガラス等の板状ガラスが好ましく用いられる。なお、これらの上記製造方法と質量分離法やガス中蒸発法を組み合わせることで、高速に光触媒微粒子を形成することもできる。

本発明のスパッタリング率が大きい金属としては、錫、亜鉛、ニッケル、鉄、インジウムが好ましく用いられ、成膜レートの向上作用が大きい錫や亜鉛が、さらに好ましく用いられる。

また、スパッタリング率が大きい金属として錫、亜鉛、インジウムのいずれかまたはこれらから選ばれる複数の金属を用いると、スパッタリング過程において酸化されたこれら金属が導電性を発揮するので、ターゲット表面の帯電及びこれ

に起因するアーキングが抑制される。このため、ターゲットに高電力を印加することが可能となり、大きな成膜レートを実現することができるので、スパッタリング率が大きい金属としては、錫、亜鉛、インジウムが好ましく用いられる。

5 スパッタリング率が大きい金属として錫または亜鉛を用いた場合、成膜によって得られたチタン化合物膜の結晶化向上効果がみられ、低温での成膜によっても良好な結晶性を有し、高い光触媒活性を持つチタン化合物膜を得ることができる。この結晶化向上効果は、チタン化合物膜中の錫または亜鉛含有量が1～45原子%（金属換算）で認められる。

10 ただし光触媒以外の、前記産業用の光学膜など耐酸性が重要視される部材については、前記したように錫または亜鉛添加量が多いと光触媒活性などの機能や、耐酸性などの耐久性が低下するので、錫または亜鉛の添加量は20原子%以下とすることが望ましい。

15 また、ターゲットの密度を高くすると、成膜後の膜も密度が高くなる。よって、ターゲットを焼成するなどして密度を高めておけば、密度の高い硬い膜が成膜でき、機能や耐久性が向上する。本発明のターゲットは成膜レートが大きいので、このように高密度としても、実用的な成膜レートが確保できる。尚、通常のターゲットを高密度化すると、成膜レートが低下して、実質上製造が困難になる。

図面の簡単な説明

20 第1図及び第2図は TiO_2 及び $TiSn_xO_y$ のX線回折パターンを示す図

発明を実施するための最良の形態

（実施例1～9、比較例1～3）

25 基板位置とターゲット間距離が65mmであるマグネトロンスパッタリング装置に15インチ×5インチ大の表1記載の各種ターゲットを装着し、表1に示す条件で各種基板（100mm角、3mm厚）を一定の速度（1m/min）で搬送しながら、ターゲット投入電力3kWでチタン化合物膜の成膜を行った。この基板を通過させる工程を任意回数（任意パス回数）繰り返すことにより、任意の膜厚のチタン化合物膜を成膜した。

チタン化合物膜の膜厚は、触針式膜厚計（S l o a n社製、D e c k t a c k I I D）を用いて、成膜しなかった部分と成膜された部分の段差を測定することで求めた。

成膜レート（ダイナミックレート）は、成膜出力が1 kWの時に、搬送速度1
5 m/minでターゲット下を1回通過する時に基板に成膜される膜厚で算出し、その算出は以下の式を用いて行った。

成膜レート＝膜厚×搬送速度÷（成膜パス回数×ターゲット投入電力）

また、チタン化合物膜の結晶性の下地膜による影響を調べる目的で、薄膜X線回折法を用いて、薄膜の結晶性を評価した。

10 これら、膜厚、成膜レート、X線回折による結晶性の解析結果の測定データを表1に記載した。

比較例として、金属チタン系ターゲットを用いた以外は同じスパッタリング装置を使用し、表2記載の条件で、チタン化合物膜の成膜を行った。実施例と同じ測定を行い、得られたデータは表2にまとめた。

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
膜組成	TiZnOxide	TiZnOxide	TiZnOxide	TiZnOxide	TiZnNbOxide
基体	ソーダライムガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ソーダライムガラス	ソーダライムガラス	ソーダライムガラス
ターゲット(数字はモル比)	90 Ti-10 Zn	80 Ti-20 Zn	90 Ti-10 Zn	90 Ti-10 Zn	60Ti-10Zn-30Nb
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—	後焼成	—	—
膜厚 (nm)	50	100	250	500	300
成膜レート[nm・m/(min・kW)]	3.5	9.8	3.5	3.5	3.4
X線回折解析(チタン化合物)	非晶質	結晶質	結晶質	非晶質	非晶質

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
膜組成	TiZnOxide	TiZnOxide	TiZnOxide:Fe	TiZnOxide
基体	ZnO膜付ガラス	MgO膜付ガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ソーダライムガラス
ターゲット(数字はモル比)	60 Ti-40 Zn	80 Ti-20 Zn	90 Ti-9.8 Zn: Fe0.2%	99 Ti- 1 Zn
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—	—	—
膜厚 (nm)	50	100	50	100
成膜レート[nm・m/(min・kW)]	12.3	9.8	3.4	1.2
X線回折解析	結晶質	結晶質	結晶質	非晶質

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3
膜組成	TiO ₂	TiO ₂	70TiO ₂ -15Nb ₂ O ₅
基体	ソーダライムガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ソーダライムガラス
ターゲット(数字はモル比)	Ti(4ナイン)	Ti(4ナイン)	70Ti-30Nb
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—	—
膜厚 (nm)	500	100	300
成膜レート[nm・m/(min・kW)]	0.8	0.8	1
X線回折解析	非晶質	結晶質	非晶質

各種金属のスパッタリング率は、Wehener らの論文 (G. K. Wehner, Phys. Rev., 102, p690 (1956) または、G. K. Wehner, Phys. Rev., 108, p35 (1957)) に記載の手順に従い、熱陰極放電を用いて行った。測定したい金属 (原子量 M) のターゲットを準備し、予めその質量を測定しておく。ターゲットを設置し、アルゴンガスを導入しながら 3 m T o r r になるよう排気速度を調整後、アノードとカソード間に 400 V の電位差をかけ、イオン電流 I (単位 A) を記録しながら 1 時間 (3600 秒間) 放電を行った。放電後、ターゲットの質量欠損 ΔW (単位 g) を電子天秤で測定し、以下の計算式よりスパッタリング率 S を求めた。

$$S = (\Delta W \times N_A \times e) / (M \times I \times 3600)$$

ただし、 N_A はアボガドロ数 ($= 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$)、 e は電気素量 ($= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。

上記方法で、チタン、亜鉛、錫、ニオブについて、スパッタリング率を測定した結果、それぞれ 0.4、2.6、3.0、0.5 であった。すなわち、亜鉛のスパッタリング率はチタンのその 6.5 倍であり、錫のスパッタリング率はチタンのその 7.5 倍であり、ニオブのスパッタリング率はチタンのその 1.25 倍である。

また、各種金属の成膜レートは、以下の手順で測定した。成膜装置として、ULVAC (株式会社アルバック) 製 SCH-3030 を使い、20×5 インチの

大きさの金属ターゲットを用い、成膜出力を1 kWに固定し、0.4 Paのアルゴン雰囲気下、搬送速度1 m/minで2パス成膜を行った。成膜された部分と非成膜部分の段差を前記触針式段差計を用いて測定し、前記数式を用い成膜レートを算出した。

- 5 チタン、亜鉛、錫、ニオブについて、成膜レートを求めた結果、それぞれ8.4 nm·m/min、41 nm·m/min、66 nm·m/min、15 nm·m/minであった。すなわち、亜鉛の成膜レートはチタンのその約4.9倍であり、錫の成膜レートはチタンのその約7.9倍であり、ニオブの成膜レートはチタンのその約1.8倍である。
- 10 スパッタリング率、成膜レートのどちらも、チタンのそれらの2倍以上である亜鉛を含有するチタンターゲットを用いて成膜を行った実施例1～9のチタン化合物膜の成膜レートは、金属チタンターゲットを用いて成膜を行った比較例1及び2や、スパッタリング率、成膜レートのどちらも、チタンのそれらの2倍より小さいニオブを含有するチタンターゲットを用いて成膜を行った比較例3のチタン化合物膜の成膜レートより大きく、大きいものでは約15倍にもなっており、成膜効率の向上が認められた。また、実施例5及び8に記載した金属を添加またはドーピングした亜鉛含有チタンターゲットを用いても、高成膜レートが維持されることが明らかである。

(実施例10～20、比較例4、5)

- 20 基板位置とターゲット間距離が65 mmであるマグネトロンスパッタリング装置に15インチ×5インチ大の表3記載の各種ターゲットを装着し、表3に示す条件で各種基板(100 mm角、3 mm厚)を一定の速度(1 m/min)で搬送しながら、ターゲット投入電力3 kWでチタン化合物膜の成膜を行った。この基板を通過させる工程を任意回数(任意パス回数)繰り返すことにより、任意の
- 25 膜厚のチタン化合物膜を成膜した。

チタン化合物膜の膜厚、成膜レート、薄膜の結晶性、スパッタリング率については前記実施例と同一の方法により測定若しくは観察した。尚、実施例1～9と実施例10～20において、ほぼ同一の条件でも成膜レートが大きく異なるのは、用いる装置によって成膜レートは大きく左右されるからである。即ち、成膜装置

が変更し磁場密度が低くなると、プラズマ中のイオン密度が減少し且つターゲット表面の酸化膜形成が進む。その結果チタンターゲットのレートが減少する。ただ何れの装置を用いても、チタン単独よりもチタンに所定割合で他の金属を混ぜたターゲットを用いた方が成膜レートが向上する。

- 5 比較例 4, 5 として、金属チタン系ターゲットを用いた以外は実施例 10 ~ 20 と同じスパッタリング装置を使用し、表 4 記載の条件で、チタン化合物膜の成膜を行った。得られたデータは表 4 にまとめた。

なお、表 3, 4 に記載の UV 照射 60 分後の純水接触角 (UV 応答親水性) の実験条件と暗所 7 日間放置後の接触角 (暗所維持性) の実験条件は以下の通りである。

1) UV 応答親水性

紫外光 (光源: ブラックライト 照度: $1\text{ mW}/\text{cm}^2$) をサンプルに 60 分照射し、水滴接触角を測定することで評価した。紫外光照射直後の水滴接触角が小さい程、UV 応答親水性が良好であると言える。

2) 暗所親水維持性

紫外光 (光源: 低圧水銀ランプ 照射時間: 10 分間 照度: 254 nm 輝線 $11.0\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、 365 nm 輝線 $4.0\text{ mW}/\text{cm}^2$) を照射し、膜表面の水滴接触角 θ を 5° より小さい値まで超親水化させ、室内暗所にて 7 日間保管後に水滴接触角を測定した。暗所保管 7 日後の水滴接触角が小さい程、暗所親水維持性が良好であると言える。

【表3】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
膜組成	TiZnOxide	TiZnOxide	TiZnOxide	TiSnZnOxide	TiZnOxide	TiZnOxide
基体	ZrO ₂ 膜付ガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ソーダライムガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ZnO膜付ガラス	MgO膜付ガラス
ターゲット(数字はモル比)	90 Ti-10 Zn	80 Ti-20 Zn	90 Ti-10 Zn	70Ti-20Sn-10Zn	60 Ti-40 Zn	80 Ti-20 Zn
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—	後焼成	—	—	—
膜厚 (nm)	50	50	50	50	50	50
成膜レート[nm・m/(min・kW)]	1	1.5	1	2.1	2.1	1.5
X線回折解析(チタン化合物)	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
UV照射60分後の水滴接触角	25°	38°	27°	25°	39°	39°
超親水化後(θ<5°)、暗所で7日間放置後の水滴接触角	29°	34°	31°	23°	39°	38°

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
膜組成	TiZnOxide:Fe	TiSnOxide	TiSnOxide	TiSnOxide	TiSnOxide
基体	ZrO ₂ 膜付ガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス
ターゲット(数字はモル比)	90Ti-9.8Zn:Fe0.2%	90 Ti-10 Sn	80 Ti-20 Sn	70 Ti-30 Sn	55Ti-45 Sn
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—	—	—	—
膜厚 (nm)	50	50	50	50	50
成膜レート[nm・m/(min・kW)]	1	1.4	1.6	2.5	3.6
X線回折解析	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
UV照射60分後の水滴接触角	23°	7°	10°	33°	38°
超親水化後(θ<5°)、暗所で7日間放置後の水滴接触角	28°	14°	12°	13°	13°

【表 4】

	比較例4	比較例5
膜組成	TiO ₂	TiO ₂
基体	ソーダライムガラス	ZrO ₂ 膜付ガラス
ターゲット(数字はモル比)	Ti(4ナイン)	Ti(4ナイン)
スパッタガス組成	Ar:O ₂ =50:50	Ar:O ₂ =50:50
スパッタガス圧力(Pa)	0.4	0.4
成膜後の後処理	—	—
膜厚 (nm)	50	50
成膜レート[nm・m/(min・kW)]	0.8	0.8
X線回折解析	非晶質	結晶質
UV照射60分後水滴接触角	26°	11°
超親水化後(θ<5°)、暗所で 7日間放置後の水滴接触角	40°	26°

実施例 17～20からはSnの含有割合を10～45原子%としたターゲットを用いた場合には、暗所での親水性維持機能が促進されることが判明した。

- 5 尚、実施例では基体として板状ガラスを示したが、板状樹脂、ガラスブロック、板状セラミックス、布状ガラス繊維などにも本発明は適用できる。

- 以下の(表5)はターゲット中のSnの割合と、成膜レート比、成膜した積層膜のUV応答親水性、暗所親水維持性を示したものであり、この表からSnの割合が増えると成膜レート比が向上するが、UV応答親水性が劣化し、添加量に拘わらずSnを添加することによって暗所親水維持性が向上することがわかる。表
- 10 5にかかわる積層膜は、実施例10～20に記載のスパッタリング装置を用いて成膜を行い、ガラス基板/SiO₂(10nm厚)/ZrO₂(25nm厚)/TiSn_xO_y(50nm厚)の構成とした。このうちTiSn_xO_y膜は、0.4Paの圧力のアルゴン-酸素(50:50)雰囲気中で表5記載のターゲットを用
- 15 いてスパッタリング成膜を行った。UV応答親水性や暗所親水維持性は表3, 4と同じ条件で測定した。

【表 5】

ターゲット	成膜レート比 (vs.Tiターゲット)		UV応答親水性			暗所親水維持性		
			照射前	UV60分照射		初期化後	7日後	
Ref.)Ti	1.0倍		49°	11°		4°	26°	
①Ti-Sn(2at%)	1.2倍	△	43°	8°	△	3°	17°	○
②Ti-Sn(9.2at%)	1.7倍	○	36°	7°	△	3°	14°	◎
③Ti-Sn(20at%)	1.9倍	○	33°	10°	△	2°	12°	◎
④Ti-Sn(30at%)	3.1倍	◎	41°	33°	×	2°	13°	◎
⑤Ti-Sn(40at%)	4.2倍	◎	41°	37°	×	2°	13°	◎

Tiターゲット成膜と比較して

- ◎: かなり優れる
- : 優れる
- △: 同程度
- ×: 劣る

また、第1, 2図は同じデータであるが、JCPDSデータが見やすいように2図に分けて示しており、これらの図から $TiSn_xO_y$ (Sn: 30at%)の結晶構造は SnO_2 正方晶若しくは TiO_2 ルチル結晶構造に近いものと考えられる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、錫や亜鉛などを含有したチタンターゲットを用い、反応性スパッタリング法によりチタン化合物膜を成膜することで、成膜レートを大きくすることができ、製造コストの低減をはかることが可能となる。また、錫や亜鉛などを含有したチタンターゲットを利用することで、成膜レートを維持したまま光学特性や光触媒活性の向上したチタン化合物膜を得ることができる。特に、添加金属として錫を選定した場合には、成膜レートの向上のみでなく暗所での親水性維持機能に優れた薄膜を得ることができる。

請求の範囲

1. 反応性スパッタリング法による基体上へのチタン化合物膜の成膜において、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその2倍以上である金属を1～45原子%含有したチタンターゲットを用いることを特徴とするチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
2. 反応性スパッタリング法による基体上へのチタン化合物膜の成膜において、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその2倍以上である金属を1～20原子%含有したチタンターゲットを用いることを特徴とするチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
3. 前記金属を含有したチタンターゲット中にチタンと前記金属以外の第3の金属が含まれていることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項のいずれか1項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
4. 前記チタンと前記金属以外の第3の金属が、鉄、モリブデンの少なくとも一方の金属であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
5. 前記金属を含有したチタンターゲット中における前記第3の金属の含有量が0.01～10原子%であることを特徴とする請求の範囲第3項または第4項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
6. 前記チタン化合物膜の製造方法において、成膜中及び／または成膜後に、加熱あるいは熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
7. 前記チタン化合物が、チタン酸化物であることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
8. 前記チタン化合物が、チタン窒化物であることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
9. 前記チタン化合物膜被覆物品において、膜を被覆する基体が板状ガラスであることを特徴とする請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。
10. 前記金属が錫であることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれか

1 項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。

1 1. 前記金属が亜鉛であることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 9 項のいずれか 1 項に記載のチタン化合物膜被覆物品の製造方法。

1 2. 請求の範囲第 1 ～ 1 1 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造された、光触媒機能または光学機能を有するチタン化合物膜被覆物品。

1 3. 請求の範囲第 1 2 項に記載のチタン化合物膜被覆物品において、基体とチタン化合物膜の間に、さらに結晶性酸化ジルコニウム層、あるいは酸化亜鉛層、あるいは酸化マグネシウム層、あるいは酸化錫層、あるいは酸化鉄層を設けたことを特徴とする光触媒機能を有するチタン化合物膜被覆物品。

10 1 4. アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその 2 倍以上で、チタンに対する含有率が金属比で 1 ～ 4 5 原子%である金属を含有したチタン化合物膜被覆物品。

1 5. アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその 2 倍以上で、チタンに対する含有率が金属比で 1 ～ 2 0 原子%である金属を含有したチタン化合物膜被覆物品。

1 6. 前記金属が錫である請求の範囲第 1 4 ～ 1 5 項のいずれか 1 項に記載のチタン化合物膜被覆物品。

1 7. 前記金属が亜鉛である請求の範囲第 1 4 ～ 1 5 項のいずれか 1 項に記載のチタン化合物膜被覆物品。

20 1 8. 前記チタン化合物がチタン酸化物であることを特徴とする請求の範囲第 1 4 ～ 1 7 項のいずれか 1 項に記載のチタン化合物膜被覆物品。

1 9. 前記チタン化合物膜被覆物品の基体が板状ガラスであることを特徴とする請求の範囲第 1 4 ～ 1 8 項のいずれか 1 項に記載のチタン化合物膜被覆物品。

25 2 0. 反応性スパッタリング法による基体上へのチタン化合物膜の成膜に使用するターゲットにおいて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのその 2 倍以上で、チタンに対する含有率が金属比で 1 ～ 4 5 原子%である金属を含有したことを特徴とする金属含有チタンターゲット。

2 1. 反応性スパッタリング法による基体上へのチタン化合物膜の成膜に使用するターゲットにおいて、アルゴン雰囲気中のスパッタリング率がチタンのそれ

の2倍以上で、チタンに対する含有率が金属比で1～20原子%である金属を含有したことを特徴とする金属含有チタンターゲット。

22. 前記金属含有チタンターゲット中にチタンと前記金属以外の第三の金属が含まれていることを特徴とする請求の範囲第20～21項のいずれか1項に記載

5 載の金属含有チタンターゲット。

23. 前記第三の金属の含有量が、0.01～10原子%であることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の金属含有チタンターゲット。

24. 前記第三の金属が、鉄、モリブデンの少なくとも一方の金属であることを特徴とする請求の範囲第22または23項に記載の金属含有チタンターゲット

10 。

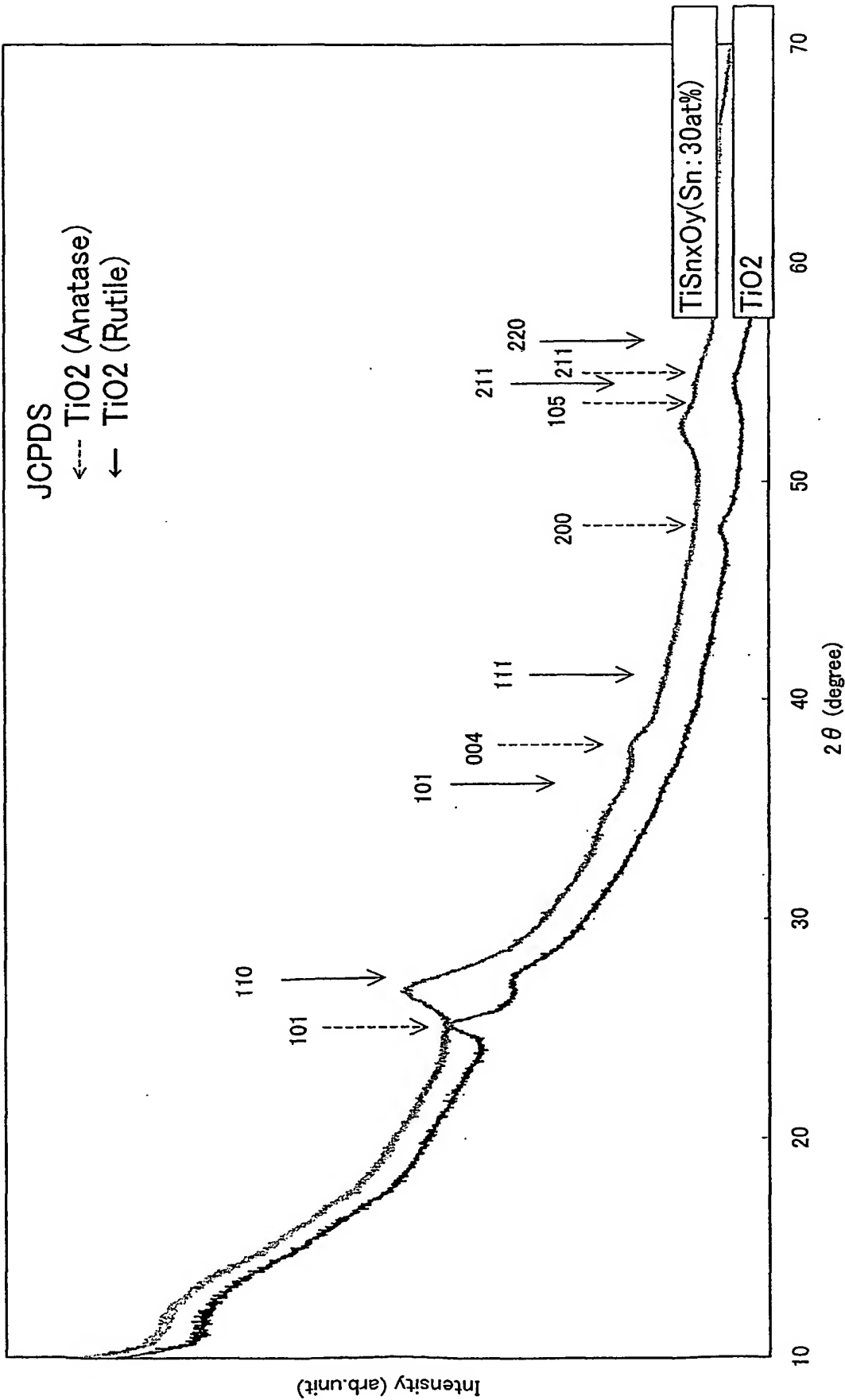
25. 前記金属が錫である請求の範囲第20～24項のいずれか1項に記載の金属含有チタンターゲット。

26. 前記金属が亜鉛である請求の範囲第20～24項のいずれか1項に記載の金属含有チタンターゲット。

15

第1図

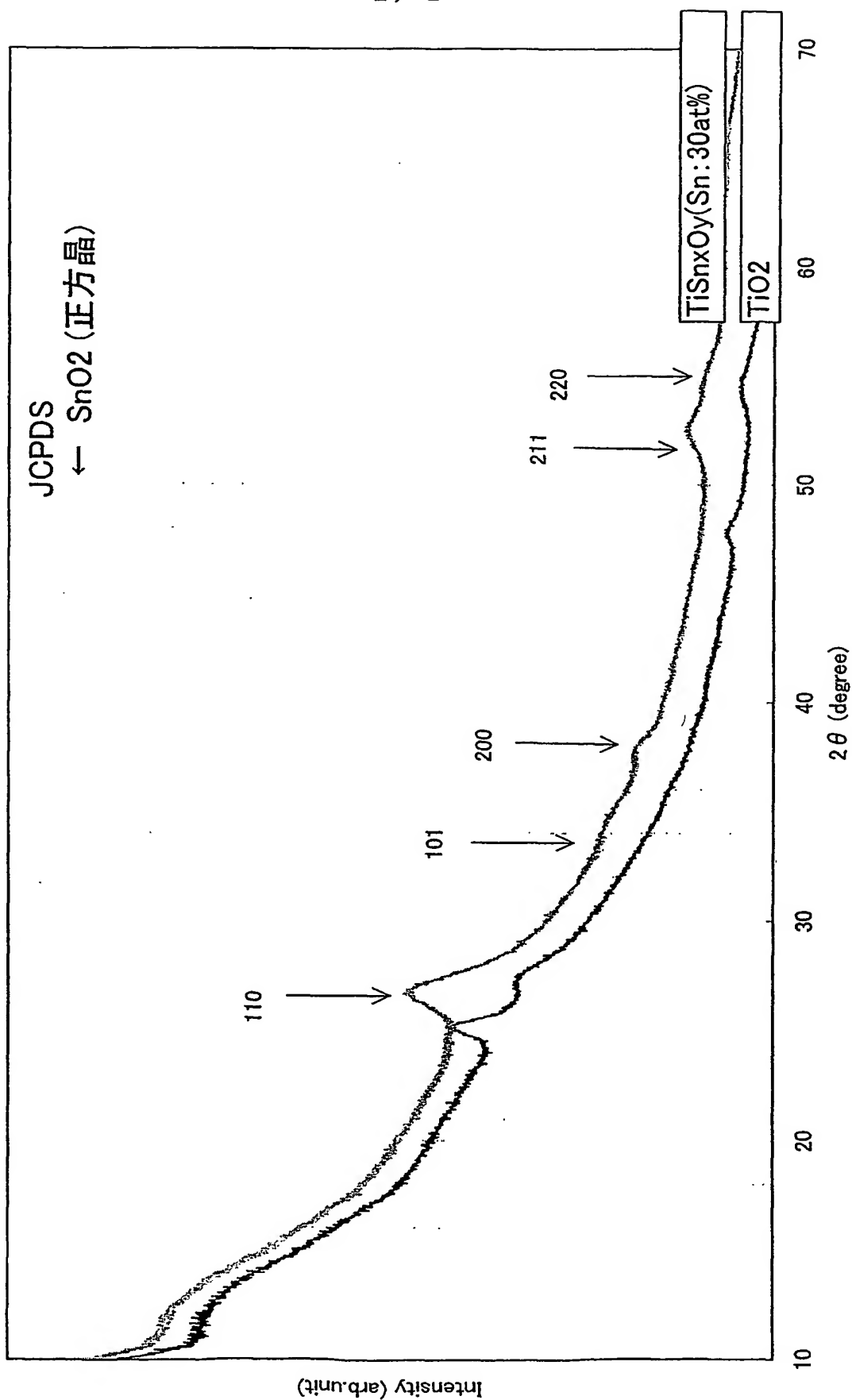
TiO₂, TiSnxOy(30at%)のXRDパターン
【SiO₂(10nm)/ZrO₂(25nm)/TiO₂ or TiSnxOy(150nm)】



2 / 2

第2図

TiO₂, TiSnxOy(30at%)のXRDパターン
【SiO₂(10nm)/ZrO₂(25nm)/TiO₂ or TiSnxOy(150nm)】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C23C14/34, C23C14/08, C03C17/245

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C14/00-14/58, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS [(KOSHOKUBAI+photocatalyst) + (SANKACHITAN+titaniumu*dioxide) *
(Fe+Mo+Sn+Zn)] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-240960 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01),	1-7, 9, 12-15, 18-24
Y	Claims; Par. Nos. [0019], [0033], [0049]	11, 17, 26,
A	& WO 01/464811 A1 & EP 1253214 A1	8
X	JP 10-066879 A (Bridgestone Corp.), 10 March, 1998 (10.03.98),	1-3, 5, 7, 9, 10, 12-16,
Y	Claims; Par. Nos. [0006] to [0010]	18-23, 25
A	(Family: none)	11, 17, 26 8
Y	JP 11-169726 A (Toto Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claim 3 (Family: none)	11, 17, 26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2003 (24.09.03)Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07688

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-305230 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Par. Nos. [0019] to [0022] (Family: none)	11, 17, 26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C23C14/34, C23C14/08, C03C17/245

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C23C14/00-14/58, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS [(光触媒+photocatalyst)+(酸化チタン+titanium*dioxide)*(Fe+Mo+Sn+Zn)]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2001-240960 A (日本板硝子株式会社) 2001. 09. 04, 特許請求の範囲, [0019], [0033], [0049]段落, & WO 01/464811 A1, & EP 1253214 A1	1-7, 9, 12-15, 18-24 11, 17, 26 8
X Y A	JP 10-066879 A (株式会社ブリヂストン) 1998. 03. 10, 特許請求の範囲, [0006]~[0010]段落, (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 9, 10, 12-16, 18-23, 25 11, 17, 26 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-169726 A (東陶機器株式会社) 1999. 06. 29, 特許請求の範囲の請求項 3, (ファミリーなし)	11, 17, 26
Y	JP 10-305230 A (住友金属工業株式会社) 1998. 11. 17, [0019]~[0022]段落, (ファミリーなし)	11, 17, 26